

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24. 6. 2004

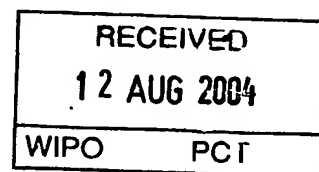
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 8 4 8 0 4
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 8 4 8 0 4]

出 願 人
Applicant(s): ユニチカ株式会社

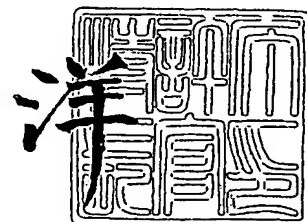


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00182

【提出日】 平成15年 6月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/00

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社中央
研究所内

【氏名】 矢野 拓磨

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社中央
研究所内

【氏名】 上田 一恵

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社中央
研究所内

【氏名】 松岡 文夫

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社中央
研究所内

【氏名】 松本 達也

【特許出願人】

【識別番号】 000004503

【氏名又は名称】 ユニチカ株式会社

【代表者】 平井 雅英

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 037604

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 脂肪族ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及び前記樹脂組成物からなる成形体、発泡体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 α -及び/または β -ヒドロキシカルボン酸単位を主体とする生分解性ポリエステル樹脂 (A) が、(メタ) アクリル酸エステル化合物および多価イソシアネート化合物から選ばれる 1 種以上の架橋剤 (B) により架橋されており、さらに、樹脂 (A) のカルボキシル基の一部または全部が、樹脂 (A) 100 質量部に対して 0.01～20 質量部の末端封鎖剤 (C) により封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】 末端封鎖剤 (C) が、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、アジリジン化合物より選ばれる 1 種以上の化合物である請求項 1 記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】 生分解性ポリエステル樹脂 (A) 100 質量部あたり、架橋剤 (B) が 0.01～10 質量部配合されている請求項 1 記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】 生分解性ポリエステル樹脂 (A) が、L-乳酸単位、D-乳酸単位又はこれらの混合物を主体とするものであることを特徴とする請求項 1～3 いずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】 生分解性ポリエステル樹脂 (A) 100 質量部あたり、層状珪酸塩 (D) 0.05～30 質量部を含む請求項 1～4 いずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 6】 生分解性樹脂組成物 (A) と末端封鎖剤 (C) とを混合し、次いで、この混合物に架橋剤 (B) を混合することを特徴とする請求項 1 記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1～5 いずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物からなる成形体または発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性ポリエステル樹脂が架橋され、さらにそのカルボキシル末端の少なくとも一部が封鎖されていることにより、耐熱性、成形性に優れ、かつ耐加水分解性に優れた脂肪族ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びそれにより得られる成形体に関する。

【0002】**【従来の技術】**

ポリ乳酸は他の生分解性樹脂と比較して T_g （ガラス転移温度）が高く耐熱性に優れる反面、 T_g 以上の温度域での耐熱性は必ずしも高いとはいえない。また、結晶化速度が遅いことから、射出成形時の成形サイクルを長くする必要があったり、溶融粘度が低いために成形条件の制約が大きく、成形時における生産性が高いとは言えなかった。

【0003】

耐熱性や生産性を向上させるために、先に、本出願人は、生分解性ポリエステルに（メタ）アクリル酸エステル化合物や多価イソシアネート化合物を添加して架橋することを特許文献1や特願2002-037046において提案し、また、層状珪酸塩との併用を特許文献2で提案した。

一方、特許文献3にはポリ乳酸のカルボキシル末端を特定のカルボジイミド化合物で封鎖することで耐熱性と耐加水分解性を向上させる技術が開示されている。

【0004】**【特許文献1】**

特開2003-128901号公報

【特許文献2】

特開2003-147182号公報

【特許文献3】

特開2001-261797号公報

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、架橋と層状珪酸塩の添加によって、ポリ乳酸の耐熱性や成形性は向上されるものの、長期保存や過酷な湿熱下での使用の際には、樹脂の加水分解によって物性が保持されず、実用には十分とは言えなかった。

また、特許文献3のように、単にポリ乳酸の末端をカルボジイミド化合物で封鎖しただけでは、射出、発泡、ブロー等の成形体としては不向きであった。

本発明は、上記の様な問題点を解消するものであり、耐熱性、成形性に優れ、かつ耐加水分解性に優れた脂肪族ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びそれにより得られる成形体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、生分解性ポリエステル樹脂において、架橋と末端基封鎖とを併用することによってはじめて、上記課題が解決されることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

(1) α -及び/または β -ヒドロキシカルボン酸単位を主体とする生分解性ポリエステル樹脂(A)が、(メタ)アクリル酸エステル化合物および多価イソシアネート化合物から選ばれる1種以上の架橋剤(B)により架橋されており、さらに、この樹脂のカルボキシル基の一部または全部が、樹脂(A)100質量部に対して0.01~20質量部の末端封鎖剤(C)により封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

(2) 末端封鎖剤(C)が、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、アジリジン化合物より選ばれる1種以上の化合物である前記(1)記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

(3) 生分解性ポリエステル樹脂(A)100質量部あたり、架橋剤(B)が0.01~10質量部配合されている前記(1)記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

(4) 生分解性ポリエステル樹脂(A)が、L-乳酸単位、D-乳酸単位又はこれらの混合物を主体とするものであることを特徴とする前記(1)~(3)いずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

(5) 生分解性ポリエステル樹脂 (A) 100質量部あたり、層状珪酸塩 0.05～30質量部を含む前記 (1)～(4) いずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

(6) 生分解性樹脂組成物 (A) と末端封鎖剤 (C) とを混合し、次いで、この混合物に架橋剤 (B) を混合することを特徴とする (1) 記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

(7) 前記 (1)～(5) いずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物からなる成形体または発泡体。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いる生分解性ポリエステル樹脂 (A) は、 α -及び／又は β -ヒドロキシカルボン酸単位を主体とするものである。 α -及び／又は β -ヒドロキシカルボン酸単位の例としては、L-乳酸、D-乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、3-ヒドロキシカプロン酸が挙げられ、なかでも、工業的に大量生産が可能な点から、L-乳酸、D-乳酸またはこれらの混合物であることが好ましい。

したがって、本発明に用いる生分解性ポリエステル樹脂 (A) としては、ポリ (L-及び／又はD-乳酸)、ポリ (グリコール酸)、ポリ (3-ヒドロキシ酪酸)、ポリ (3-ヒドロキシ吉草酸)、ポリ (3-ヒドロキシカプロン酸)、これらの共重合体または混合物である。

【0008】

成形体の機械的強度、耐熱性の観点から、生分解性ポリエステル樹脂 (A) 中の α -及び／又は β -ヒドロキシカルボン酸単位の含有率は、50モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは60モル%以上、もっとも好ましくは75モル%以上である。また、生分解性ポリエステル樹脂 (A) の融点は120℃以上が好ましく、150℃以上がさらに好ましく、 α -及び／又は β -ヒドロキシカルボン酸単位の種類や含有率を適宜選択することによって制御することができる。

【0009】

生分解性ポリエステル樹脂 (A) は、公知の溶融重合法により、さらに必要に応じて固相重合法を併用して製造される。また、ポリ (3-ヒドロキシ酪酸)、ポリ (3-ヒドロキシ吉草酸) 等については微生物による生産も可能である。

【0010】

さらに、生分解性ポリエステル樹脂 (A) には、主たる構成成分であるポリ (α -及び/又は β -ヒドロキシカルボン酸) の耐熱性を損ねない範囲で、必要に応じて他の生分解性樹脂成分を共重合ないしは混合することができる。その例としては、ポリ (エチレンサクシネート) やポリ (ブチレンサクシネート) 等に代表されるジオールとジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステル、ポリ (ϵ -カプロラクトン) に代表されるポリ (ω -ヒドロキシアлкаノエート)、さらに芳香族成分を含んでいても生分解を示すポリ (ブチレンサクシネート-co-ブチレンテレフタレート) や、(ブチレンアジペート-co-ブチレンテレフタレート)、ポリエステルアミド、ポリエステルカーボネート、デンプンなどの多糖類等が挙げられる。また、本発明の趣旨を逸脱しない範囲であれば、非生分解性樹脂成分が共重合または混合されていても構わない。

【0011】

生分解性ポリエステル樹脂の分子量には特に制限はないが、重量平均分子量が5万以上100万未満であることが好ましく、さらには8万以上100万未満であることが好ましい。重量平均分子量が5万未満である場合には樹脂組成物の溶融粘度が低すぎ、逆に、100万を超える場合には樹脂組成物の成形性が低下する。

【0012】

生分解性ポリエステル樹脂 (A) を架橋するために用いられる架橋剤 (B) は、(メタ) アクリル酸エステル化合物及び多価イソシアネート化合物から1種以上選んで使用する。(メタ) アクリル酸エステル化合物と多価イソシアネート化合物とを組み合わせ使用してもよい。

【0013】

(メタ) アクリル酸エステル化合物としては、生分解性樹脂との反応性が高く

モノマーが残りやすく、毒性が比較的少なく、樹脂への着色も少ないことから、分子内に2個以上の(メタ)アクリル基を有するか、又は1個以上の(メタ)アクリル基と1個以上のグリシジル基もしくはビニル基を有する化合物が好ましく、具体的にはグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート、(これらのアルキレングリコール部が様々な長さのアルキレンの共重合体でも構わない)、ブタンジオールメタクリレート、ブタンジオールアクリレート等が挙げられ、中でも安全性や反応性の理由から、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート等が好ましい。

【0014】

多価イソシアネート化合物としては、生分解性樹脂との反応性が高くモノマーが残りにくい化合物が好ましく、具体的にはヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、多価イソシアネート修復したポリエステル、多価イソシアネート修復したポリ(メタ)アクリル酸化合物、多価アルコールに多価イソシアネート修復した化合物等及びそれらの混和物が挙げられる。中でも、安全性や反応性の理由から、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等が好ましい。

【0015】

上記した架橋剤(B)の配合量は、その総量を、生分解性ポリエステル樹脂(A)100質量部に対して0.01~10質量部とすることが好ましく、より好ましくは0.01~5質量部、さらに好ましくは0.01~1質量部である。0.01質量部未満では本発明の目的とする耐熱性、成形性が得られず、また、10質量部を超える場合には架橋の度合いが強すぎて、操作性に支障が出ることが

ある。なお、架橋剤 (B) として多価イソシアネート化合物を用いる場合には、配合量が 5 質量部を超えると未反応のイソシアネート化合物が蒸気となって発生するなど操業性、安全性に支障が出たり、逆に再加熱した場合に分子量が低下することがあるため、生分解性ポリエステル樹脂 100 質量部に対して 5 質量部以下とすることが好ましい。

【0016】

上記の架橋剤による架橋をおこなう方法は特に限定されないが、生分解性ポリエステル樹脂と架橋剤とを熔融混練する方法がもっとも簡便である。なお、生分解性ポリエステル樹脂に架橋剤を熔融混練する際には、架橋助剤として過酸化物を添加すると、架橋度合いを高めることができるため好ましい。過酸化物としては、樹脂への分散性が良好である有機過酸化物が好ましく、具体的にはベンゾイルパーオキシド、ビス (ブチルパーオキシ) トリメチルシクロヘキサン、ビス (ブチルパーオキシ) メチルシクロドデカン、ブチルビス (ブチルパーオキシ) バレレート、ジクミルパーオキシド、ブチルパーオキシベンゾエート、ジブチルパーオキシド、ビス (ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジメチルジ (ブチルパーオキシ) ヘキサン、ジメチルジ (ブチルパーオキシ) ヘキシン、ブチルパーオキシクメン等が挙げられる。上記過酸化物の配合量は生分解性ポリエステル樹脂 100 質量部に対して 0.1~10 質量部が好ましく、さらに好ましくは 0.1~5 質量部である。0.1 質量部未満では架橋度合いを高める効果が低く、10 質量部を超える場合には、コスト面で好ましくない。

【0017】

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、カルボキシル基の一部または全部が末端封鎖剤 (C) により封鎖されている必要がある。末端封鎖の度合いは、用途に応じて調整すればよく特に限定されないが、末端封鎖前の樹脂のカルボキシル末端量の 20% 以上が封鎖されれば好ましく、さらに好ましくは 50% 以上、最も好ましくは 90% 以上である。

【0018】

脂肪族ポリエステル樹脂のカルボキシル末端を封鎖する方法としては、樹脂の重合時に重合系内に脂肪族アルコールやアミド化合物などの縮合反応型の末端封

鎖剤を適量添加して減圧化で脱水縮合反応させるなどしてカルボキシル末端を封鎖することもできるが、樹脂の重合度のコントロールがしやすいという点から、重合反応終了時に、または重合後の樹脂を再溶融させた時に、付加反応型の末端封鎖剤を添加することが好ましい。

【0019】

付加反応型の末端封鎖剤としてはカルボジイミド化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、アジリジン化合物から選ばれる1種以上の化合物が好ましい。

【0020】

カルボジイミド化合物の具体例としては、N, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-orthoトリイルカルボジイミド、N, N'-ジフェニルカルボジイミド、N, N'-ジオクチルデシルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジメチルフェニルカルボジイミド、N-トリイル-N'-シクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジ-tert. -ブチルフェニルカルボジイミド、N-トリイル-N'-フェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-ニトロフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-アミノフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-シクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-トリイルカルボジイミド、p-フェニレン-ビス-ジ-orthoトリイルカルボジイミド、p-フェニレン-ビス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、ヘキサメチレン-ビス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、エチレン-ビス-ジフェニルカルボジイミド、N, N'-ベンジルカルボジイミド、N-オクタデシル-N'-フェニルカルボジイミド、N-ベンジル-N'-フェニルカルボジイミド、N-オクタデシル-N'-トリルカルボジイミド、N-シクロヘキシル-N'-トリルカルボジイミド、N-フェニル-N'-トリルカルボジイミド、N-ベンジル-N'-トリルカルボジイミド、N, N'-ジ-o-エチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-エチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-o-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-o-イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N'-

ジ-*p*-イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジエチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2-エチル-6-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2-イソブチル-6-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 4, 6-トリメチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 4, 6-トリイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 4, 6-トリイソブチルフェニルカルボジイミド、ジイソピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、*t*-ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジ- β -ナフチルカルボジイミド、ジ-*t*-ブチルカルボジイミド、芳香族ポリカルボジイミドなどが挙げられる。これらカルボジイミド化合物は単独で使用してもよいが2種以上を組み合わせ使用してもよい。本発明では加水分解抑制効果の高いN, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドが特に好ましい。

【0021】

エポキシ化合物の具体例は、N-グリシジルフタルイミド、N-グリシジル-4-メチルフタルイミド、N-グリシジル-4, 5-ジメチルフタルイミド、N-グリシジル-3-メチルフタルイミド、N-グリシジル-3, 6-ジメチルフタルイミド、N-グリシジル-4-エトキシフタルイミド、N-グリシジル-4-クロルフタルイミド、N-グリシジル-4, 5-ジクロルフタルイミド、N-グリシジル-3, 4, 5, 6-テトラブロムフタルイミド、N-グリシジル-4-*n*-ブチル-5-ブロムフタルイミド、N-グリシジルサクシンイミド、N-グリシジルヘキサヒドロフタルイミド、N-グリシジル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド、N-グリシジルマレインイミド、N-グリシジル- α , β -ジメチルサクシンイミド、N-グリシジル- α -エチルサクシンイミド、N-グリシジル- α -プロピルサクシンイミド、N-グリシジルベンズアミド、N-グリシジル-*p*-メチルベンズアミド、N-グリシジルナフトアミド、N-グリシジルステラミド、N-メチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-エチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-フェニル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-ナフチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1,

2-ジカルボン酸イミド、N-トリル-3-メチル-4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸イミド、オルソフェニルフェニルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、3-(2-キセニルオキシ)-1,2-エポキシプロパン、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、シクロヘキシルグリシジルエーテル、 α -クレシルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、オクチレンオキサイド、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルなどが挙げられ、さらには、テレフタル酸ジグリシジルスエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルスエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルスエステル、フタル酸ジメチルジグリシジルスエステル、フェニレンジグリシジルエーテル、エチレンジグリシジルエーテル、トリメチレンジグリシジルエーテル、テトラメチレンジグリシジルエーテル、ヘキサメチレンジグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらのエポキシ化合物の中から1種または2種以上の化合物を任意に選択して脂肪族ポリエステル樹脂のカルボキシル末端を封鎖すればよいが、反応性の点でエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、オルソフェニルフェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、N-グリシジルフタルイミド、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルなどが好ましい。

【0022】

オキサゾリン化合物の具体例は、2-メトキシ-2-オキサゾリン、2-エトキシ-2-オキサゾリン、2-プロポキシ-2-オキサゾリン、2-ブトキシ-2-オキサゾリン、2-ペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘプチルオキシ-2-オキサゾリン、2-オクチルオキシ-2-オキサゾリン、2-ノニルオキシ-2-オキサゾリン、2-デシル

オキシ-2-オキサゾリン、2-シクロペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、2-アリルオキシ-2-オキサゾリン、2-メタアリルオキシ-2-オキサゾリン、2-クロチルオキシ-2-オキサゾリン、2-フェノキシ-2-オキサゾリン、2-クレジル-2-オキサゾリン、2-*o*-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*o*-プロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*o*-フェニルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*m*-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*m*-プロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*p*-フェニルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ペンチル-2-オキサゾリン、2-ヘキシル-2-オキサゾリン、2-ヘプチル-2-オキサゾリン、2-オクチル-2-オキサゾリン、2-ノニル-2-オキサゾリン、2-デシル-2-オキサゾリン、2-シクロペンチル-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシル-2-オキサゾリン、2-アリル-2-オキサゾリン、2-メタアリル-2-オキサゾリン、2-クロチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-*o*-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-*o*-プロピルフェニル-2-オキサゾリン、2-*o*-フェニルフェニル-2-オキサゾリン、2-*m*-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-*m*-プロピルフェニル-2-オキサゾリン、2-*p*-フェニルフェニル-2-オキサゾリンなどが挙げられ、さらには、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-エチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4, 4'-ジエチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-プロピル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ブチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-シクロヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ペンチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-*p*-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-*m*-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-*o*-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-*p*-フェニレンビ

ス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-オクタメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-デカメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-9, 9'-ジフェノキシエタンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-シクロヘキシレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ジフェニレンビス(2-オキサゾリン)などが挙げられる。さらには、上記した化合物をモノマー単位として含むポリオキサゾリン化合物など、例えばスチレン・2-イソプロペニル-2-オキサゾリン共重合体などが挙げられる。これらのオキサゾリン化合物の中から1種または2種以上の化合物を任意に選択して脂肪族ポリエステル樹脂のカルボキシル末端を封鎖すればよい。耐熱性および反応性や脂肪族ポリエステルとの親和性の点で2, 2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)や2, 2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)が好ましい。

【0023】

オキサジン化合物の具体例は、2-メトキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-エトキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-プロポキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ブトキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ペンチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ヘキシルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ヘプチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-オクチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ノニルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-デシルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-シクロペンチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-シ

クロヘキシルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-アリルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-メタアリルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-クロチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジンなどが挙げられ、さらには、2, 2'-ビス (5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-メチレンビス (5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-エチレンビス (5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-プロピレンビス (5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ブチレンビス (5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス (5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-p-フェニレンビス (5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-m-フェニレンビス (5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ナフチレンビス (5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-P, P'-ジフェニレンビス (5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン) などが挙げられる。さらには、上記した化合物をモノマー単位として含むポリオキサジン化合物などが挙げられる。これらのオキサジン化合物の中から1種または2種以上の化合物を任意に選択してポリ乳酸のカルボキシル末端を封鎖すればよい。

【0024】

アジリジン化合物の具体的な例は、モノ、ビスあるいはポリイソシアネート化合物とエチレンイミンとの付加反応物などが挙げられる。

【0025】

末端封鎖剤 (C) の配合量は生分解性ポリエステル樹脂 100 質量部に対して 0.01~20 質量部、好ましくは 0.05~10 質量部、さらに好ましくは、0.5~8 質量部である。0.01 質量部未満では本発明の目的とする耐加水分解性が得られず、20 質量部を超えて用いても効果的ではなく、コスト面で好ましくない。

【0026】

本発明における脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、生分解性ポリエステル樹脂

(A)、架橋剤(B)、および末端封鎖剤(C)を、一般的な押出機、例えば一軸押出機、二軸押出機、ロール混練機、ブラベンダー等を用いて熔融混練することにより製造することができる。このとき、スタティックミキサーやダイナミックミキサーを併用することも効果的である。混練状態をよくするためには二軸押出機を使用することが好ましい。

【0027】

本発明においては、生分解性ポリエステル樹脂(A)に対して、先に末端封鎖剤(C)を添加して混練しておき、後から架橋剤(B)を添加するように混練することが好ましく、このような順序で(B)、(C)成分を配合することで、効果的に耐加水分解性能を付与することができる。したがって、たとえば、生分解性ポリエステル樹脂(A)と末端封鎖剤(C)を押出機の主供給口に供給したのち、押出機の途中から架橋剤(B)を添加する方法や、生分解性ポリエステル樹脂(A)を押出機の主供給口に供給したのち、押出機の途中の第一添加口(主供給口に最も近い添加口)から末端封鎖剤(C)を添加し、第二添加口以降の添加口から架橋剤(B)を添加する方法などが好ましい。また、すでに末端封鎖された生分解性ポリエステル樹脂と架橋剤とを押出機に供給し、両者を混練してもよい。

なお、各原料を押出機に供給する際には、原料を単にドライブレンドしてもよいし、粉体フィーダー、加圧ポンプ等、公知の移送手段を適宜用いてもよい。

【0028】

本発明における脂肪族ポリエステル樹脂組成物には、層状珪酸塩(D)を配合することで樹脂の成形性をさらに向上することができる。層状珪酸塩としては、天然品であっても合成品であってもよく、また、合成品の製法としては、溶融法、インターカレーション法、水熱法等が挙げられるが、いずれの方法であってもよい。好ましい層状珪酸塩として、スメクタイト、バーミキュライト、及び膨潤性フッ素雲母等が挙げられる。スメクタイトの例としては、モンモリロナイト、バイアライト、ヘクトライト、サポナイトが挙げられる。膨潤性フッ素雲母の例としては、Na型フッ素四ケイ素雲母、Na型テニオライト、Li型テニオライト等が挙げられる。これらの層状珪酸塩の中でも、モンモリロナイトなお、カチ

オン交換容量としては25~200 meq / 100 gであることが好ましい。

【0029】

層状珪酸塩 (D) の配合量は生分解性ポリエステル樹脂 (A) 100質量部に対して0.05~30質量部、好ましくは0.1~15質量部、さらに好ましくは0.5~10質量部である。0.05質量部未満では耐熱性、成形性の向上がみられず、30質量部を超えた場合には樹脂中への微分散が困難となり、靱性が低下しやすくなる。

【0030】

層状珪酸塩 (D)、特にスメクタイトは、予め有機カチオン処理しておくことが好ましい。有機カチオンとしては、1級ないし3級アミンのプロトン化物、第4級アンモニウム、有機ホスホニウムなどが挙げられる。1級アミンとしては、オクチルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミンなどが挙げられる。2級アミンとしては、ジオクチルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジオクタデシルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルミリスチルアミン、ジメチルパルミチルアミン、ジメチルスチアイルアミン、ジラウリルモノメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、N, N-ジメチルアニリン等が挙げられる。3級アミンとしては、トリオクチルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジドデシルモノメチルアミンなどが挙げられる。4級アンモニウムとしてはテトラエチルアンモニウム、オクタデシルトリメチルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジヒドロキシエチルメチルオクタデシルアンモニウム、メチルドデシルビス (ポリエチレングリコール) アンモニウム、メチルジエチル (ポリプロピレングリコール) アンモニウムなどが挙げられる。さらに、有機ホスホニウムとしては、テトラエチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラキス (ヒドロキシメチル) ホスホニウム、2-ヒドロキシエチルトリフェニルホスホニウム等が挙げられる。これらのカチオンは単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0031】

また、層状珪酸塩を上記有機カチオンで処理する方法としては、まず層状珪酸

塩を水又はアルコール中に分散させ、ここへ上記有機カチオンを塩の形で添加して攪拌混合することにより、層状珪酸塩の無機イオンを有機オニウムイオンとイオン交換させた後、濾別、洗浄、乾燥する方法が挙げられる。

【0032】

本発明では、層状珪酸塩（D）を用いる場合、その生分解性ポリエステル樹脂（A）中における分散性を向上させるためには、分散性向上剤として、アルキレンオキシドやヒドロキシカルボン酸単位を有する化合物を添加してもよい。これらは生分解性ポリエステル樹脂及び層状珪酸塩の両者に親和性があり、また、層状珪酸塩の層間に挿入されやすいため、樹脂中の層状珪酸塩の分散性を向上させることができる。アルキレンオキシドの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、が挙げられ、ヒドロキシカルボン酸単位を有する化合物としては、ポリ乳酸、ポリヒドロキシ酪酸、ポリ（ ϵ -カプロラクトン）などが挙げられる。また、ヒドロキシカルボン酸単位を有する化合物は、その末端のカルボキシル基が水酸基に置換された、例えば、ポリカプロラクトンジオールのような化合物でもよい。このような分散性向上剤として用いる化合物の数平均分子量は200～50000であることが好ましく、より好ましくは500～20000である。分子量が200未満であると成形時のガス発生や得られる成形物からのブリードアウトなどが生じる場合があり、また、分子量が50000より高いと層状珪酸塩の層間への挿入が十分でなくなる。

【0033】

上記の分散性向上剤を配合する場合には、生分解性ポリエステル樹脂100質量部に対して、0.01～20質量部が好ましく、さらに好ましくは0.02～10質量部である。配合量が0.01質量部未満では添加効果が小さく、20質量部を超えると樹脂の機械的強度、耐熱性が低下する場合がある。分散性向上剤の配合方法としては、予め層状珪酸塩（D）に含浸させておく方法、水又は有機溶媒存在下で分散性向上剤を混合した後に濾過等により水又は有機溶媒を除去する方法、生分解性ポリエステル樹脂と層状珪酸塩の熔融混練時に添加する方法、生分解性ポリエステル合成時に層状珪酸塩と共に添加する方法などが挙げられるが、予め層状珪酸塩に混合処理しておく方法が好ましく用いられる。

【0034】

本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物にはその特性を大きく損なわない限りにおいて、顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、充填材等を添加することも可能である。熱安定剤や酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの混合物を使用することができる。これら熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤等の添加剤は一般に熔融混練時あるいは重合時に加えられる。無機充填材としては、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、チタン酸カリウム、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維等が挙げられる。有機充填材としては、澱粉、セルロース微粒子、木粉、おから、モミ殻、フスマ等の天然に存在するポリマーやこれらの変性品が挙げられる。

【0035】

なお、本発明の生分解性ポリエステルに他の熱可塑性樹脂及び/又は充填剤を混合する方法は特に限定されるものではなく、通常加熱溶融後、例えば、従来より知られている一軸押出機、二軸押出機、ロール混練機、ブラベンダー等を用いる混練法によって混練するとよい。また、スタティックミキサーやダイナミックミキサーを併用することも効果的である。

【0036】

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、公知の成形方法を用いて各種成形体とすることができる。成形方法としては、射出成形、ブロー成形、押出成形、及び発泡成形から選ばれる1種以上の成形方法を用いることが好ましい。

【0037】

射出成形法としては、一般的な射出成形法のほか、ガス射出成形、射出プレス成形、発泡射出成形等も採用できる。射出成形時のシリンダ温度は樹脂の T_m ま

たは流動開始温度以上であることが必要であり、好ましくは $180\sim 230^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $190\sim 220^{\circ}\text{C}$ の範囲である。成形温度が低すぎると成形でショートが発生して成形が不安定になり、また、過負荷に陥りやすく、逆に成形温度が高すぎると脂肪族ポリエステル樹脂が分解し、得られる成形体の強度が低下したり、着色する等の問題が発生するため、好ましくない。一方、金型温度は $(T_m - 20^{\circ}\text{C})$ 以下とする必要がある。生分解性ポリエステル樹脂の耐熱性を高める目的で金型内で結晶化を促進する場合は、 $(T_g + 20^{\circ}\text{C}) \sim (T_m - 20^{\circ}\text{C})$ で所定時間保った後、 T_g 以下に冷却することが好ましく、金型内で結晶化が不要な場合は、直接 T_g 以下に冷却すればよく、その後結晶化が必要な場合は再度 $T_g \sim (T_m - 20^{\circ}\text{C})$ で熱処理することが好ましい。

【0038】

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物からブロー成形体を製造する際のブロー成形法としては、原料チップから直接成形を行うダイレクトブロー法や、まず射出成形で予備成形体（有底パリソン）を成形後にブロー成形を行う射出ブロー成形法、さらには延伸ブロー成形等も採用することができる。また予備成形体成形後に連続してブロー成形を行うホットパリソン法、いったん予備成形体を冷却し取り出してから再度加熱してブロー成形を行うコールドパリソン法のいずれの方法も採用できる。ブロー成形温度は $(T_g + 20^{\circ}\text{C}) \sim (T_m - 20^{\circ}\text{C})$ であることが必要である。ブロー成形温度が $(T_g + 20^{\circ}\text{C})$ 未満では成形が困難になったり、得られる容器の耐熱性が不十分となる場合があり、逆にブロー成形温度が $(T_m - 20^{\circ}\text{C})$ を超えると偏肉が生じたり、粘度低下によりブローダウンする等の問題が発生するため、好ましくない。

【0039】

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物から押出成形体を製造する際の押出成形法について述べる。押出成形法としては、Tダイ法及び丸ダイ法を適用することができる。押出成形温度は生分解性ポリエステル樹脂組成物の融点 (T_m) または流動開始温度以上であることが必要であり、好ましくは $180\sim 230^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $190\sim 220^{\circ}\text{C}$ の範囲である。成形温度が低すぎると成形が不安定になったり、過負荷に陥りやすく、逆に成形温度が高すぎると生分解性が

リエステル樹脂が分解し、得られる押出成形体の強度が低下したり、着色する等の問題が発生するため好ましくない。押出成形により、シートやパイプ等を作製することが出来るが、これらの耐熱性を高める目的で、生分解性ポリエステル樹脂組成物のガラス転移温度 (T_g) 以上、($T_m - 20^\circ\text{C}$) 以下で熱処理することもできる。

なお、得られたシートについて、真空成形、圧空成形、及び真空圧空成形等の深絞り成形を施すこともできる。深絞り成形温度及び熱処理温度は、($T_g + 20^\circ\text{C}$) \sim ($T_m - 20^\circ\text{C}$) であることが好ましい。深絞り温度が ($T_g + 20^\circ\text{C}$) 未満では深絞りが困難になったり、得られる容器の耐熱性が不十分となる場合があり、逆に深絞り温度が ($T_m - 20^\circ\text{C}$) を超えると偏肉が生じたり、配向がくずれて耐衝撃性が低下する場合がある。

【0040】

本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物から発泡体を製造する際の発泡方法には、一般的な方法全てを適用することができる。例えば、押出機を用いて、樹脂にあらかじめ樹脂の熔融温度で分解する分解型発泡剤をブレンドしておき、スリット状ノズルから押出してシート状にしたり、丸形ノズルから押出してストランド形状にすることができる。分解型発泡材の例としては、アゾジカルボンアミドやバリウムアゾジカルボキシレートに代表されるアゾ化合物、N, N' - ジニトロソペンタメチレンテトラミンに代表されるニトロソ化合物、4, 4' - オキシビス (ベンゼンスルホニルヒドラジド) やヒドラジカルボンアミドに代表されるヒドラジン化合物、あるいは炭酸水素ナトリウムなどの無機系の発泡剤などを挙げることが出来る。また、押出機途中から揮発型発泡剤を注入して発泡することも可能である。この場合の発泡剤としては、窒素、二酸化炭素、水等の無機化合物や、メタン、エタン、ブタンなどの各種炭化水素、フロン化合物、エタノールやメタノール等の各種アルコール類に代表される有機溶媒などを挙げることが出来る。また、あらかじめ樹脂組成物の微粒子を作製し有機溶媒や水など上記に示した発泡剤を含浸させた後、温度や圧力の変化で発泡させて発泡微粒子を作製する方法も適用できる。

【0041】

本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物は、上述の各種成形方法のいずれかを用いることにより、種々の成形品とすることができる。具体例としては、皿、椀、鉢、箸、スプーン、フォーク、ナイフ等の食器、流動体用容器、容器用キャップ、定規、筆記具、クリアケース、CDケース等の事務用品、台所用三角コーナー、ゴミ箱、洗面器、歯ブラシ、櫛、ハンガー等の日用品、植木鉢、育苗ポット等の農業・園芸用資材、プラモデル等の各種玩具類、エアコンパネル、冷蔵庫トレイ、各種筐体等の電化製品用樹脂部品、バンパー、インパネ、ドアトリム等の自動車用樹脂部品等が挙げられる。

【0042】

流動体用容器の具体例としては、乳製品や清涼飲料水及び酒類等の飲料用コップ及び飲料用ボトル、醤油、ソース、マヨネーズ、ケチャップ、食用油等の調味料の一時保存容器、シャンプー・リンス等の容器、化粧品用容器、農薬用容器等が挙げられる。流動体用容器の形態は、特に限定されないが、流動体を収容するためには深さ20mm以上に成形されていることが好ましい。容器の厚さは特に限定されないが、強力の点から、0.1mm以上であることが好ましく、0.1～5mmであることがより好ましい。

【0043】

また、本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物は、シートやパイプとすることができる。シート、パイプのさらに具体的な用途としては、深絞り成形用原反シート、バッチ式発泡用原反シート、クレジットカード等のカード類、下敷き、クリアファイル、ストロー、農業・園芸用硬質パイプ等が挙げられる。また、シート等を深絞り成形することによってさらに、食品用容器、農業・園芸用容器、ブリスターパック容器、及びプレススルーパック容器などの深絞り成形品が得られる。深絞り成形品の形態は、特に限定されないが、深さは、食品、物品、及び薬品等を収容するために2mm以上にとすることが好ましく、厚さは強力の点から、50 μ m以上であることが好ましく、150～500 μ mであることがより好ましい。食品用容器の具体的例としては、生鮮食品のトレー、インスタント食品容器、ファーストフード容器、弁当箱等が挙げられる。農業・園芸用容器の具体例としては、育苗ポット等が挙げられる。また、ブリスターパック容器の具体

的例としては、食品以外にも事務用品、玩具、乾電池等の多様な商品群の包装容器が挙げられる。

【0044】

本発明の樹脂組成物より得られる発泡体は、例えば、包装梱包分野ではコンテナ、鉄製コンテナのあて材、緩衝材などに、文具分野ではバインダー、カットファイル、カットボックスなどに、建築土木分野ではパーティション用芯材、表示板、緩衝壁材、キャンプ時の敷板などに、家電製品分野ではビデオカメラ、カセットの各ケース、OA機器ケースの芯材などに、食品分野では生鮮食品用包装容器、菓子器、食品用トレイなどに、生活資材用途では玄関マット、トイレマット、流しマット、浴室マット、家庭植栽マット、病院用マット、スダレ材、動物の侵入防止フェンスなどに、農業資材用途では苗床、水耕栽培の種苗基材ケースなどに、水産資材用途では漁業網用浮き、釣り用浮き、オイルフェンス用浮き、クーラーボックスなどに用いることができる。

【0045】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

【0046】

実施例及び比較例の評価に用いた測定法は次のとおりである。

(1) 分子量：

ポリ乳酸の重量平均分子量は、示差屈折率検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）装置（島津製作所製）を用いて、テトラヒドロフランを溶出液として40℃で測定し、標準ポリスチレン換算で表した。

(2) 曲げ破断強度：

ASTM-790に準じて150mm×10mm×6mmの試験片を作製し、変形速度1mm/分で荷重をかけ、曲げ破断強度を測定した。

(3) メルトフローレート（MFR）：

JIS K7210に従い、附属書A表1のDの条件（荷重21.2N、試験温度190℃）にて測定した。

(4) 結晶化速度指数 (図 1 参照) :

DSC 装置 (パーキンエルマー社製 Pyris 1 DSC) を用い、20℃→200℃ (+500℃/分) で昇温後、200℃で5分間保持し、200℃→130℃ (-500℃/分) で降温後、130℃で保持し結晶化させた。図 1 のグラフのように、最終的に到達する結晶化度 (θ) を 1 としたとき、結晶化度が 0.5 に達した時間を結晶化速度指数 (分) として求めた。

(5) カルボキシル末端基量:

樹脂 0.15 g を塩化メチレン 20 ml に溶解し、指示薬 (フェノールレッド) を加え、0.1 N KOH 溶液で滴定した。

(6) 射出成形性の評価:

射出成形装置 (東芝機械製 IS-100E) を用い、離型カップ金型 (直径 38 mm、高さ 300 mm) に射出成形を行い (成形温度 200℃、金型温度 110℃)、良好にカップが離型出来るまでの最短のサイクル時間を調べた。

(7) 耐加水分解性評価:

恒温恒湿器 (ヤマト科学製 IW221 型) を用い、ASTM-790 に準じた 150 mm × 10 mm × 6 mm の試験片及びペレットを、温度 60℃湿度 95% の環境下に 15~30 日間保存し、試験片は曲げ破断強度、ペレットは 50℃で 50 時間真空乾燥してから MFR をそれぞれ測定した。

【0047】

実施例及び比較例に用いた原料、副原料は次のとおりである。

A. 生分解性ポリエステル樹脂

・樹脂 A: ポリ乳酸 (重量平均分子量 20 万、L 体 99%、D 体 1%、融点 168℃、MFR 3 g/10 分)

・樹脂 B: 樹脂 A (ポリ乳酸) とテレフタル酸/アジピン酸/1,4-ブタンジオール共重合体 (融点 108℃、MFR 5 g/10 分) の 90/10 (質量比) のブレンド物。

B. 架橋剤

(1) (メタ) アクリル酸エステル化合物

・PEGDM: ポリエチレングリコールジメタクリレート (日本油脂製)

(2) 多価イソシアネート化合物

- ・HMDI：ヘキサメチレンジイソシアネート（ナカライ化学製）
- ・架橋助剤：ジ-tert-ブチルパーオキサイド（日本油脂製）を用いた。

C. 末端封鎖剤

- ・CDI：N，N'-ジ-2，6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド（バイエル社製品スタバクゾール）
- ・EPX：p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル（ナガセ化成社製品デナコールEX-146）
- ・OXZ：2，2'-m-フェニレンビス（2-オキサゾリン）（東京化成工業社製）

D. 層状珪酸塩

- ・SBN-E：層間イオンがトリメチルオクタデシルアンモニウムイオンで置換されたモンモリロナイト（株式会社ホーゲン製、平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ ）
- ・MEE：層間イオンがジヒドロキシエチルメチルドデシルアンモニウムイオンで置換された合成フッ素雲母（コープケミカル株式会社製、平均粒径 $6.3\mu\text{m}$ ）

【0048】

実施例 1

二軸押出機（池貝製PCM-30、ダイス直径 $4\text{mm}\times 3$ 孔、押出ヘッド温度 210°C 、ダイ出口温度 190°C ）に、樹脂A100質量部と末端封鎖剤CDI 0.8質量部をドライブレンドした物をホッパーより供給した。混練機途中からポンプを用いてPEGDM 0.2質量部と架橋助剤0.4質量部を可塑剤アセチルトリブチルクエン酸1質量部に溶解した溶液を注入し、押出し、ペレット状に加工し、乾燥し脂肪族ポリエステル樹脂組成物を得た。得られた組成物の物性と耐加水分解性の評価結果を表1に示した。

【0049】

実施例 2～13、比較例 1～6

生分解性ポリエステル樹脂、架橋剤、層状珪酸塩、及び末端封鎖剤をそれぞれ表1に示す種類と量に変えた以外は実施例1と同様にして組成物を得、評価した

。尚、実施例 5、6、8、9、11、12、13、比較例 4 における層状珪酸塩の添加方法は生分解性ポリエステル樹脂と層状珪酸塩をドライブレンドしホッパーから供給した。

【0050】

実施例 14

二軸押出機（池貝製 PCM-30、ダイス直径 4 mm×3 孔、押出ヘッド温度 210℃、ダイ出口温度 190℃）に、樹脂 A100 質量部をホッパーより供給した。混練機途中の第一添加口（ホッパーに最も近い添加口）からポンプを用いて PEGDM 0.2 質量部と架橋助剤 0.4 質量部を可塑剤アセチルトリブチルクエン酸 1 質量部に溶解した溶液を注入し、第二添加口より CDI 1.5 質量部をフィーダーで添加し、押出し、ペレット状に加工し、乾燥し脂肪族ポリエステル樹脂組成物を得た。

【0051】

【表1】

実施例	主な樹脂組成 (量は質量部を示す)						組成物の物性				成形性	耐加水分解性評価※								
	生分解性樹脂		架橋剤		層状珪酸塩		末端封鎖剤					15日間			30日間					
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	曲げ 破断 強度 (MPa)	MFR (g/10分)	結晶化 速度 指数 (分)	カルボ キシル 基 量 (mol/t)	射出成 形サイ クル (秒)	曲げ破断強度 (MPa)	保持率 (%)	MFR (g/10分)				
表 施 例	1	A	100	PEGDM	0.2	-	0	CDI	0.5	130.1	1.1	1.4	4	58	122.3	94	1.6	117.1	90	2.2
	2	A	100	PEGDM	0.2	-	0	CDI	1.5	129.6	1.1	1.4	1	58	127.0	98	1.4	121.8	94	1.8
	3	A	100	PEGDM	0.2	-	0	CDI	2.0	129.3	1.2	1.4	0	58	129.2	100	1.3	125.4	97	1.5
	4	A	100	PEGDM	0.2	-	0	CDI	8.0	127.8	1.3	1.5	0	59	127.9	100	1.3	126.5	99	1.5
	5	A	100	PEGDM	0.2	SBN-E	4	CDI	2.0	112.0	0.8	1.0	0	39	107.5	96	1.1	100.8	90	1.8
	6	A	100	PEGDM	0.2	MEE	4	CDI	2.0	109.2	0.9	1.1	1	41	103.7	95	1.3	98.3	90	2.0
	7	A	100	HMDI	0.05	-	0	CDI	2.0	130.4	1.5	1.6	0	62	129.1	99	1.8	121.3	93	2.5
	8	A	100	HMDI	0.05	SBN-E	4	CDI	2.0	119.2	1.3	1.1	1	42	112.0	94	1.7	101.3	85	2.7
	9	A	100	HMDI	0.05	MEE	4	CDI	2.0	114.4	1.4	1.3	0	44	106.4	93	1.9	95.0	83	3.1
	10	B	100	PEGDM	0.2	-	0	CDI	2.0	113.0	1.4	3.5	1	60	110.7	98	1.6	100.6	89	2.3
	11	B	100	PEGDM	0.2	SBN-E	4	CDI	2.0	113.0	1.1	3.1	1	39	106.2	94	1.5	92.7	82	2.4
	12	A	100	PEGDM	0.2	SBN-E	4	EPX	2.0	110.3	0.9	1.0	3	40	99.3	90	1.8	83.8	76	3.9
	13	A	100	PEGDM	0.2	SBN-E	4	OXZ	2.0	113.0	0.8	1.1	5	40	96.1	85	2.1	78.0	69	4.8
	14	A	100	PEGDM	0.2	-	0	CDI	3.0	129.9	1.1	1.4	2	58	117.2	90	1.7	102.4	79	3.4
比 較 例	1	A	100	-	0.0	-	0	CDI	1.5	110.9	3.1	105	0	600以上	99.8	90	4.5	61.0	55	18.2
	2	A	100	PEGDM	0.2	-	0	CDI	0	136.2	1.1	1.4	22	58	12.9	9	-	-	-	-
	3	A	100	PEGDM	0.2	SBN-E	4	CDI	0	111.2	0.8	1.0	26	39	0.5	0.4	-	-	-	-
	4	A	100	HMDI	0.05	-	0	CDI	0	138.5	1.4	1.6	23	61	8.3	6	-	-	-	-
	5	B	100	PEGDM	0.2	-	0	CDI	0	138.0	1.4	3.5	25	60	5.5	4	-	-	-	-
	6	B	100	PEGDM	0.2	SBN-E	4	CDI	0	112.0	1.1	3.1	27	40	1.3	1	-	-	-	-

※：試験結果における「-」は測定できなかったことを示す。

※: 評価結果における-は測定不能であったことを示す。

(曲げ破断強度では、試験片が測定に必要な最低限の強度を有していなかった。MFRではサンプルがポリマーの性質を失うほど極端に分子量が低下していた。)

※: 実施例14のみ架橋剤、末端封鎖剤の順に添加し、この2種を配合する他の例ではすべて末端封鎖剤、架橋剤の順に添加した。

【0052】

表1から明らかなように、実施例1～14においては、結晶化速度が速く、射出成形性に優れた樹脂組成物が、過酷な湿熱下に保存しても強度等の物性が保持

されていることが確認された。

比較例 1 では、架橋剤が添加されていないため、結晶化速度、射出成形サイクルが遅く成形性に劣っていた。また、耐加水分解性にも劣っていた。

比較例 2 ～ 6 は末端封鎖剤がまったく添加されていなかったために、ほとんど耐加水分解性はなかった。

【0053】

さらに、以下のことが明らかである。

実施例 2 と比較例 1 とを対比すると、実施例 2 がポリ乳酸が P G E D M によって架橋されているため、比較例 1 に対して結晶化速度、射出成形サイクルが著しく速くなっていることがわかる。また、末端封鎖剤は同種同量であるのに耐加水分解性は実施例 2 の方が優れていた。よって単に樹脂を末端封鎖した物より、末端封鎖と架橋を組み合わせた方が高温高湿下での物性保持に優れていることが分かった。

また、実施例 1 ～ 4 と、比較例 2 を対比すると、実施例 1 ～ 4 は、適正な量の末端封鎖剤によって末端封鎖されているため、高温高湿下で保存しても物性が保持されていることがわかる。また、末端封鎖剤の添加量が 0.5 ～ 8 質量部では、添加量に応じて物性の保持率が上昇している。

実施例 5、6 においては、層状珪酸塩の添加により、無添加の実施例 2 に対してさらに結晶化速度が上昇し、射出成形サイクルが短縮された、また比較例 3 に対しては末端封鎖されているため、高温高湿下で保存しても物性が保持されている。

実施例 7 ～ 9 においては、ポリ乳酸をイソシアネート化合物 (HMDI) で架橋しても、P E G D M で架橋した実施例 2、5、6 と同等の効果を示すことが分かる。

実施例 10、11 においては、生分解性樹脂がポリ乳酸とテレフタル酸／アジピン酸／1、4-ブタンジオール共重合体のブレンド物であっても、架橋剤、または架橋剤と層状珪酸塩の添加により、結晶化速度、射出成形サイクルは速かった、また比較例 5、6 に対しては、末端封鎖の効果により、高温高湿下で保存しても物性が保持されている事が分かった。

実施例 12、13 においては、それぞれ、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物によって末端封鎖したが、高温高湿下で保存しても物性が保持されている。

実施例 14 は架橋剤と末端封鎖剤との添加順序を逆にした。その結果、結晶化速度、射出成形サイクル等は実施例 2 と同等であったが、耐加水分解性は末端封鎖剤の添加量が多いにも関わらずやや劣っていた。しかしながら、架橋剤を添加しない比較例 2 と比較すると耐加水分解性は大幅に改善されており、十分に実用に耐えうる性能を有していた。

【0054】

【発明の効果】

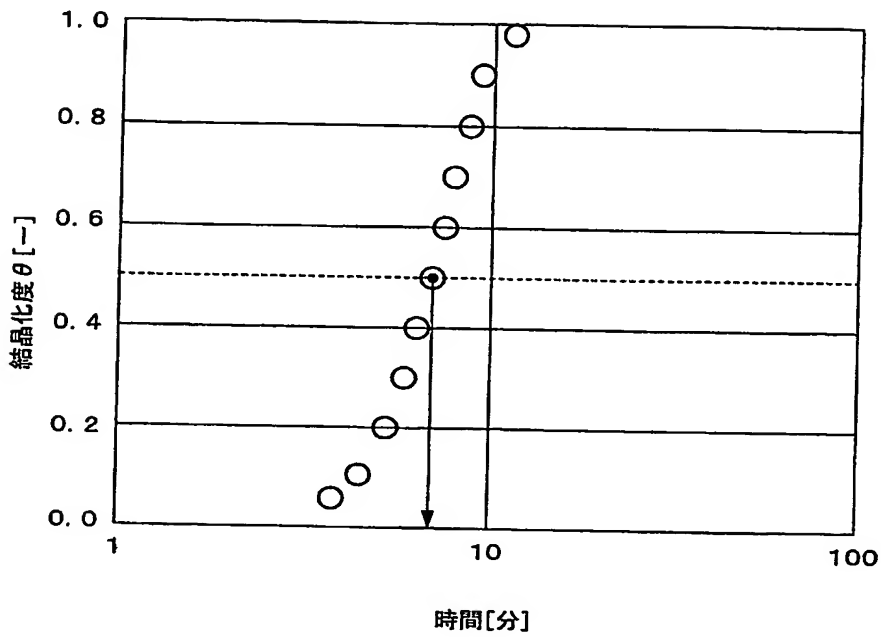
本発明によれば、耐熱性、成形性に優れ、かつ耐加水分解性に優れた脂肪族ポリエステル樹脂組成物を工業化可能な技術で提供することができる。また、この樹脂を用いて射出成形やブロー成形などの成形が可能であり、過酷な湿熱下での使用や長期保存しても物性が保持される成形体とする事ができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 結晶化速度指数を求めるための結晶化度 (θ) と時間 (分) との関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、成形性に優れ、かつ耐加水分解性に優れた脂肪族ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 α -及び/または β -ヒドロキシカルボン酸単位を主体とする生分解性ポリエステル樹脂 (A) が、(メタ) アクリル酸エステル化合物および多価イソシアネート化合物から選ばれる 1 種以上の架橋剤 (B) により架橋されており、さらに、樹脂 (A) のカルボキシル基の一部または全部が、樹脂 (A) 100 質量部に対して 0.01~20 質量部の末端封鎖剤 (C) により封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 8 4 8 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 5 0 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 5 0 番地

氏 名

ユニチカ株式会社